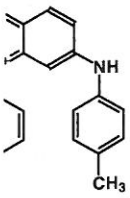
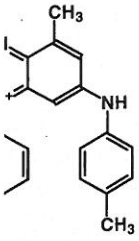
à la structure :



de :
dine / 1 *o*.toluidine

a structure :



de :
line / 2 *o*.toluidines

1925 !

ar les modes de pensée et les techniques du
le goût de savoir. Les acteurs de cette pour-
as pour leur contribution à la connaissance.
nposants minoritaires décelés par la CCM...

596.
n, 1825, 440.
FT E. R., BALKOVEC J. M., TATA J. R. et
123, 3239.
3, 26, 1194.
In Brit., 1995, 547.
Soc. Perkin Transactions. 1, 1994, 5.

Titrage direct des ions chlorures par argentimétrie et sans ion chromate : La méthode de Fajans

par **Isabelle WETZEL**
Université Joseph Fourier - 38000 Grenoble

RÉSUMÉ

Le titrage décrit dans cet article illustre l'utilisation d'un indicateur d'adsorption, *la fluorescéine, qui permet d'effectuer le dosage direct des ions chlorures par réaction de précipitation sans ion chromate. Cette méthode de dosage, appelée méthode de Fajans, peut substituer la méthode de Mohr.*

1. INTRODUCTION

Le dosage direct des ions chlorures par argentimétrie majoritairement effectué par les lycéens et les étudiants est actuellement la méthode de Mohr. Ce titrage nécessite l'utilisation d'ions extrêmement polluants, les chromates, dont l'élimination par des sociétés de retraitement est onéreuse. Une autre méthode moins polluante, faisant appel aux propriétés intrinsèques du précipité a été proposée par le chimiste polonais K. FAJANS en 1926.

2. RÉACTION DE PRÉCIPITATION

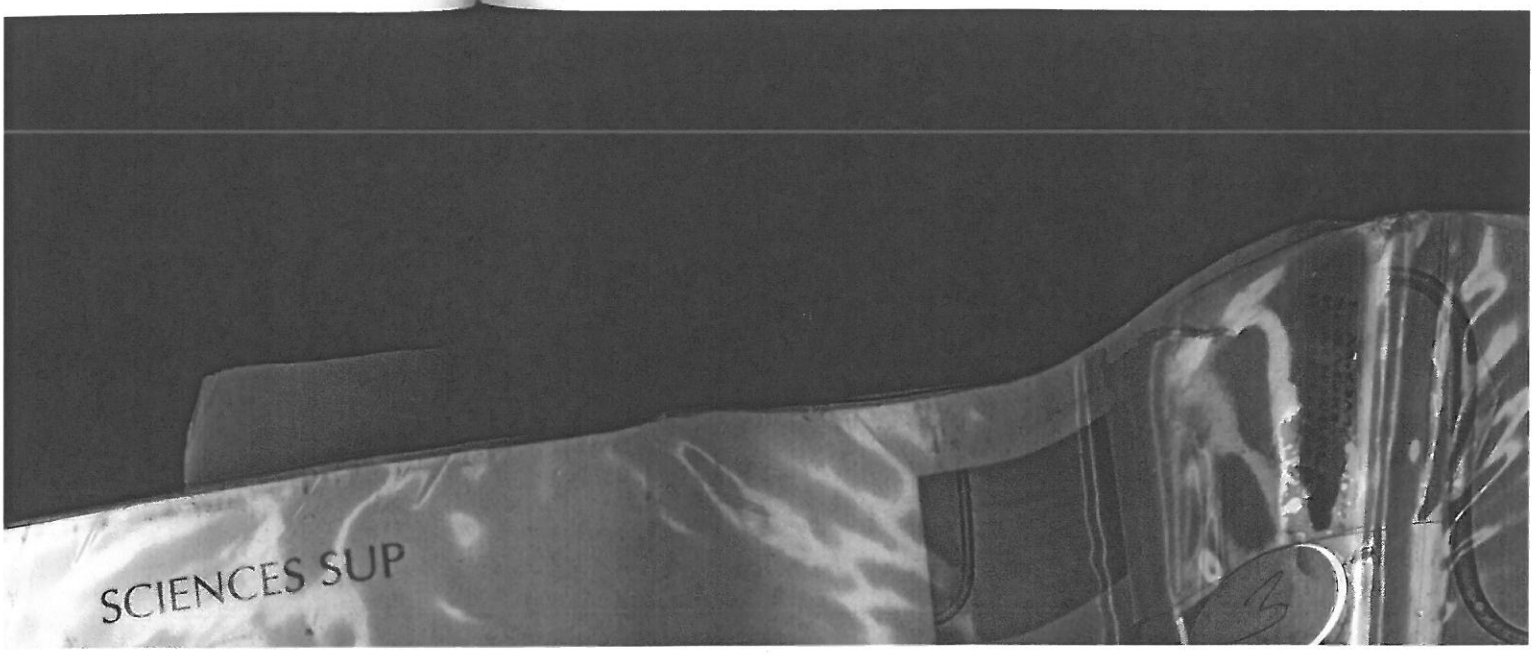
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)} \qquad (1)$$

3. PROPRIÉTÉS DU PRÉCIPITÉ DE CHLORURE D'ARGENT

La solubilité du chlorure d'argent étant très faible (pKs = 9,75), le précipité blanc de chlorure d'argent est formé d'un très grand nombre de fines particules, indiscernables à l'œil nu (diamètre compris entre 1 nm et 1 µm). Il s'agit d'un précipité colloïdal.

Un colloïde est constitué d'autant d'ions argent que d'ions chlorures. Cependant tous les ions argent et chlorures ne sont pas équivalents. En effet, il y a les ions qui sont totalement entourés par d'autres ions et ceux qui sont sur la dernière couche. Ces derniers ont *une capacité de liaison partiellement insatisfaite* en raison de *leur position dissymétrique* (*cf.* figure 1 page ci-après).

Au cours du dosage par argentimétrie, considérons une particule colloïdale de chlo-



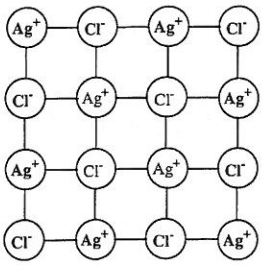


Figure 1 : Une particule de chlorure d'argent.

rure d'argent en suspension dans une solution de chlorure de sodium.

Les ions argent à la surface de la particule attirent les anions de la solution (Cl^-, NO_3^-), les ions chlorures étant majoritaires et en excès. Il y a un phénomène d'adsorption, c'est-à-dire un processus par lequel les ions se placent à la surface d'un solide.

Les ions chlorures de la dernière couche du colloïde exercent une attraction analogue sur les cations dissous dans le solvant (Na^+, Ag^+ par exemple). Mais les ions sodium ne sont pas des ions constituant le réseau : ils s'adsorbent donc moins facilement sur les anions que les ions argent.

De plus, *avant l'équivalence*, les ions argent sont minoritaires et par conséquent ce phénomène à la surface de la particule est de moindre importance.

La *couche primaire d'adsorption* est donc *chargée négativement* (*cf.* figure 2).

3.1. Avant l'équivalence

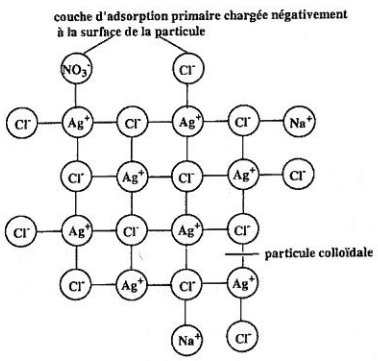


Figure 2

3.2. Après l'équivalence

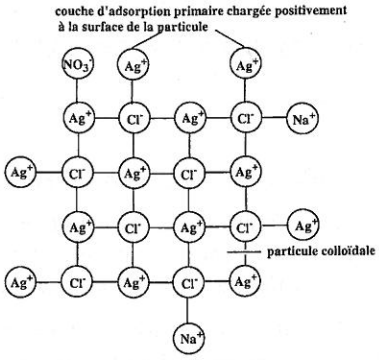
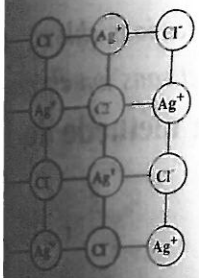


Figure 3

Après l'équivalence, les ions argent sont en excès, par rapport aux ions chlorures. Les ions chlorures ancrés à la surface des particules du précipité attirent donc les cations en excès dans la solution. La couche d'adsorption primaire est alors chargée positivement (*cf.* figure 3).



particule de chlorure d'argent.

solution de chlorure de sodium.

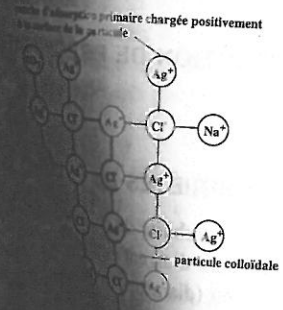
la particule attirent les anions de la solution (Cl^-, ...aires et en excès. Il y a un phénomène d'adsorp... les ions se placent à la surface d'un solide.

couche du colloïde exercent une attraction ana... suivant (Na^+, Ag^+ par exemple). Mais les ions ...réseau : ils s'adsorbent donc moins facilement

...argent sont minoritaires et par conséquent ce ...moindre importance.

...chargée négativement (*cf.* figure 2).

Après l'équivalence



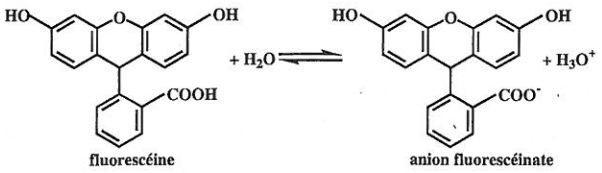
...chlorures. Les ...ons en excès ...(*cf.* figure 3).

Avant et après l'équivalence, *la couche primaire d'adsorption* des particules colloïdales est de charge opposée. Cette propriété est utilisée dans le dosage de Fajans.

4. MÉTHODE DE FAJANS

L'indicateur utilisé pour déterminer le point de fin de titrage est un composé organique, *la fluorescéine*. C'est *un indicateur d'adsorption*, c'est-à-dire une substance capable de s'adsorber sur la surface d'un solide lors d'un titrage par précipitation.

En solution aqueuse, la fluorescéine (pKa ≈ 3,5) se dissocie partiellement selon la réaction acido-basique suivante : (équation 2).

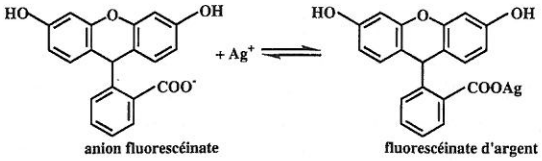


fluorescéine — anion fluorescéinate (2)

L'anion fluorescéinate est de couleur vert-jaune.

Au début du titrage, les particules du précipité sont chargées négativement (*cf.* figure 2). Les anions fluorescéinates sont éloignés des colloïdes par répulsion électrostatique : la solution est vert-jaune.

Après l'équivalence, les particules de précipité sont chargées positivement : les anions fluorescéinates sont donc attirés par la couche primaire d'adsorption positive. Ces anions s'incorporent dans la couche des contre-ions de la particule de chlorure d'argent. Il y a apparition d'une couleur rose-rouge du solide, due à la *formation de fluorescéinate d'argent présent dans la couche superficielle* qui entoure le solide.



anion fluorescéinate — fluorescéinate d'argent (3)

Il ne s'agit en aucun cas de la précipitation de ce sel, la concentration en fluorescéine utilisée comme indicateur n'est pas suffisante pour atteindre le produit de solubilité du fluorescéinate d'argent. C'est donc bien un indicateur d'adsorption et non un indicateur de précipitation contrairement au chromate d'argent dans la méthode de Mohr.

Le phénomène de l'adsorption est réversible : l'indicateur se désorbe si l'on titre en retour le mélange réactionnel par les ions chlorures.

Cette méthode de dosage des ions chlorures est fiable et d'une précision supérieure à la méthode de Mohr, le produit de solubilité de l'indicateur coloré ne devant pas être

SCIENCES SUP

atteint pour déceler l'équivalence. Ce dosage permet de titrer des solutions dont le pH est compris entre 4 et 8,5.

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1. Expériences préliminaires

Préparation de la solution d'indicateur d'adsorption (S)

Dans un tube à essai contenant 1,5 mL d'éthanol et 0,5 mL d'eau, dissoudre quelques grains de fluorescéine. Agiter vigoureusement. La solution est vert-jaune fluorescente.

Solubilité du fluorescéinate d'argent

Dans un tube à essai, ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur (S) à 2 mL de solution de nitrate d'argent, utilisée pour le dosage (10^{-1} mol.L^{-1} par exemple). Observer l'absence de formation du précipité rouge de fluorescéinate d'argent. La solution est vert-jaune.

L'anion fluorescéinate avant l'équivalence (excès d'ions chlorures)

Dans un tube à essai contenant 1,5 mL d'une solution de chlorure de sodium 10^{-1} mol.L^{-1}, ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur (S) et 0,5 mL d'une solution de nitrate d'argent 10^{-1} mol.L^{-1}. Agiter vigoureusement. La solution est vert-jaune trouble.

L'anion fluorescéinate après l'équivalence (excès d'ions argent)

Dans un tube à essai contenant 1 mL d'une solution de chlorure de sodium 10^{-1} mol.L^{-1}, ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur coloré (S) et 1,2 mL d'une solution de nitrate d'argent 10^{-1} mol.L^{-1}. Agiter. Une coloration rose-rouge apparaît. Laisser reposer pendant plusieurs minutes le contenu du tube à essai, à l'abri de la lumière. Observer la sédimentation du précipité rouge et l'absence de coloration du surnageant. L'indicateur utilisé est bien un indicateur d'adsorption et non un indicateur coloré comme le bleu de bromothymol.

5.2. Titrage

Dans un erlenmeyer, muni d'un barreau aimanté, placer 20 cm^3 d'une solution de chlorure de sodium à 10^{-1} mol.L^{-1}. Ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur (S). La solution est vert-jaune. Ajouter à l'aide d'une burette, la solution titrante de nitrate d'argent à 10^{-1} mol.L^{-1} jusqu'au changement de coloration, du vert-jaune au rose-rouge, qui détermine le point de fin de réaction de précipitation du chlorure d'argent.

Ce dosage permet de titrer des solutions dont le pH est

ires

dicateur d'adsorption (S)

ant 1,5 mL d'éthanol et 0,5 mL d'eau, dissoudre
iter vigoureusement. La solution est vert-jaune fluo-

rgent

elques gouttes de la solution d'indicateur (S) à 2 mL
e pour le dosage (10^{-1} mol.L^{-1} par exemple). Obser-
ité rouge de fluorescéinate d'argent. La solution est

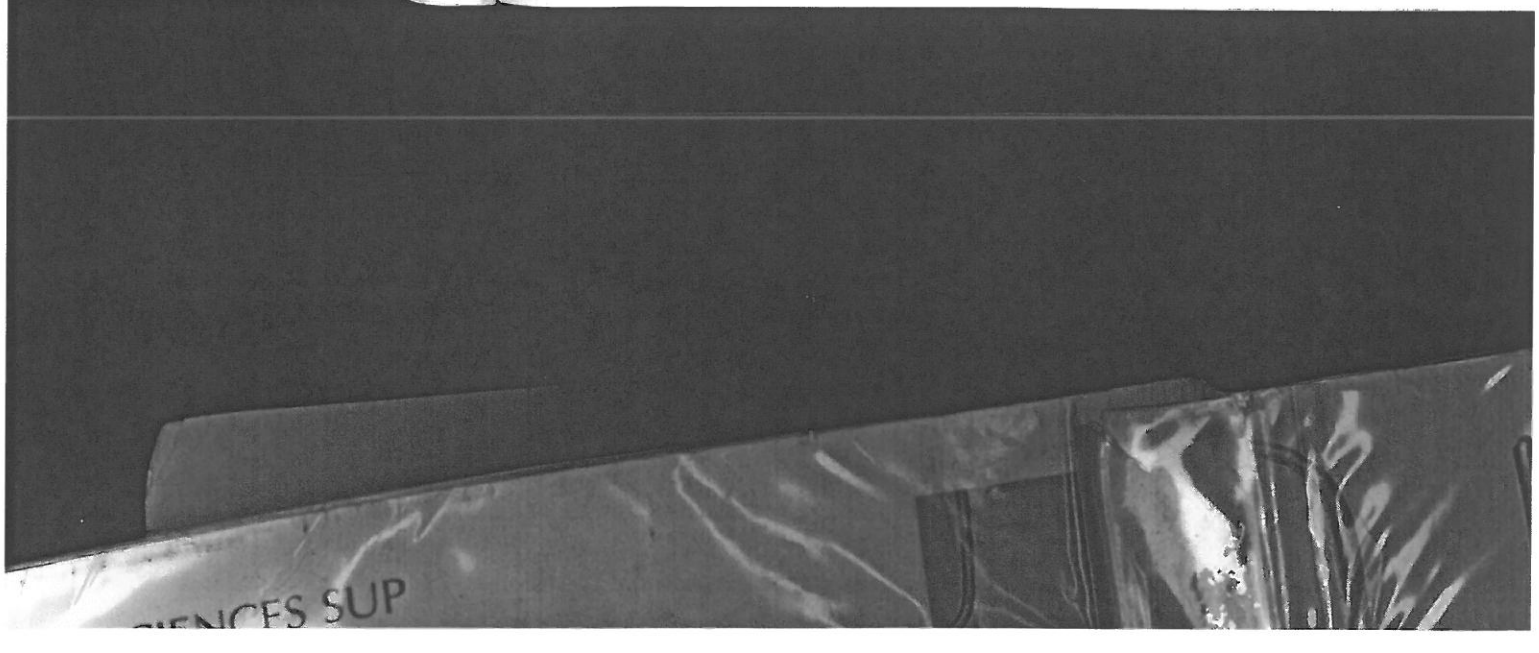
quivalence (excès d'ions chlorures)

nt 1,5 mL d'une solution de chlorure de sodium
es de la solution d'indicateur (S) et 0,5 mL d'une
L^{-1}. Agiter vigoureusement. La solution est vert-

uivalence (excès d'ions argent)

mL d'une solution de chlorure de sodium
a solution d'indicateur coloré (S) et 1,2 mL
. Agiter. Une coloration rose-rouge appa-
le contenu du tube à essai, à l'abri de la
rouge et l'absence de coloration du sur-
d'adsorption et non un indicateur

20 cm^3 d'une solution de
de la solution d'indicateur
solution titrante de nitrate
au rose-rouge,
argent.

BIBLIOGRAPHIE

- ANGENAULT J. *La chimie, dictionnaire encyclopédique*. Dunod, 1991.
- CHARLOT G. *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*. 7e édition, Masson, 1983.
- SKOOG, WEST et HOLLER. *Chimie analytique*. 7e édition, De Boeck Université, 1997.